ADDITION VON NATRIUMMALONESTER AN UNGESÄTTIGTE VERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

VORGELEGT VON

FRITZ SPONNAGEL

AUS SITNO (RUSSLAND).

HALLE a. S.

HOFBUCHDRUCKEREI VON C. A. KAEMMERER & CO.

1905.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546028_0145

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit!

Nachstehende Arbeit habe ich im Laboratorium des Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. Volhard auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Vorländer ausgeführt und im Juni 1905 abgeschlossen.

Auch an dieser Stelle sage ich Herrn Prof. Dr. Vorländer für seine stets bereite Unterstützung meinen herzlichsten Dank.

Theoretischer Teil.

Das Verhalten ungesättigter Verbindungen, besonders carbonylhaltiger gegen Natrium-Malonsäureaethylester ist seit langem der Gegenstand eifrigster Untersuchungen. Wie Vorländer[1]) nachgewiesen, findet die Anlagerung von Natrium-Malonester an carbonylfreie Substanzen — ungesättigte Kohlenwasserstoffe — im Gegensatz zu carbonylhaltigen Substanzen nicht statt. Bei carbonylhaltigen Körpern hat man jedoch zu unterscheiden zwischen Oxyketonen, die nicht reagiren, und $\alpha\,\beta$ ungesättigten Ketonen und Säureestern, die Natrium-Malonester anlagern. Die ersteren Körper haben die Gruppe $CO - C = C - OH$, die letzteren $C = O - C = C$ ohne Hydroxyl. Bei der Reaktion mit $\alpha\,\beta$ ungesättigten Ketonen und Säureestern tritt der Malonesterrest an das β-Kohlenstoffatom, der Wasserstoff resp. Natrium an das α-Kohlenstoffatom. Z. B.:

$$C_6H_5 - CH = CH - COOC_2H_5 + CH_2(COOC_2H_5)_2 =$$
$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle CH(COOC_2H_5)_2.}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - COOC_2H_5$$

Von den bisher untersuchten $\beta\,\gamma$-ungesättigten Säureestern mit der Gruppe $C = C - CH_2 - CO$ verbinden sich Phenyl-$\beta\,\gamma$-crotonsäureester[2]) leicht mit Malonester, während $\beta\,\gamma$-Hydropiperinsäureester kaum reagirt. Bei $\gamma\,\delta$-ungesättigten Verbindungen, welche die Gruppe $C = C - CH_2 - CH_2 - C = O$ enthalten, erstreckt sich der Einfluss des Carbonyls

---

1) Vorländer, Chem. Cent. 1899. I. 729.

2) E. Strunck, Dissertation, Halle a. S. 1905.

nicht bis auf die Doppelbindung; Allylaceton, Methylheptenon, Diallylmalonester vereinigen sich nicht mit Natrium-Malonester. Von den Verbindungen mit zwei Kohlenstoffdoppelbindungen

$$\overset{\delta}{C}=\overset{\gamma}{C}-\overset{\beta}{C}=\overset{\alpha}{C}=C=O$$

sind von Vorländer, Groebel und Staudinger einige aromatische Substanzen Cinnamylidenaceton, Cinnamenylacrylsäureester und Cinnamylidenacetophenon untersucht worden. Der Malonester tritt hier an die $\alpha\beta$-Doppelbindung und die $\gamma\delta$-Stelle reagiert nicht mit dem Ester. Dagegen hat Weissheimer[1]) bei einem aliphatischen Ester, Sorbinsäureaethylester, einen anderen Verlauf der Addition gefunden. Bei der Spaltung des Additionsproduktes durch Oxydation entstand eine Säure, welche für Brenzweinsäure gehalten wurde, sodass der Malonester an die $\alpha\delta$-Kohlenstoffatome des Sorbinsäureesters getreten war. Ich habe diese von Weissheimer begonnenen Versuche fortgesetzt.

Zweck meiner Arbeit war ferner eine Anzahl von ungesättigten Substanzen auf ihr Verhalten gegen Natrium-Malonester zu prüfen.

Meine Versuche mit Amylen und Trimethylaethylen, die ich mit trockenem Natrium-Malonester ohne Lösungsmittel bei 100° im Bombenrohr ausführte, lieferten beträchtliche Mengen der Kohlenwasserstoffe unverändert wieder und konnte ein Reaktionsprodukt nicht nachgewiesen werden. An die Oxyketone Dimethylhydroresorcin und einige seiner Derivate und an O-Aethyl-Dibenzoylmethan Malonester anzulagern war nicht angängig. Versuche mit Zimmtsäureaethylester, Benzalaceton und Benzalacetophenon, die ich mit Na-Malonester in überschüssigem Malonester ausführte, sollen beweisen, dass hier der Natrium-Malonester in Abwesenheit von Natriumaethylat reagiert. Die Versuche mit Mesityloxyd und Na-Malonester in überschüssigem Malonester hatten den Zweck,

1) Weissheimer, Dissertation, Halle 1905.

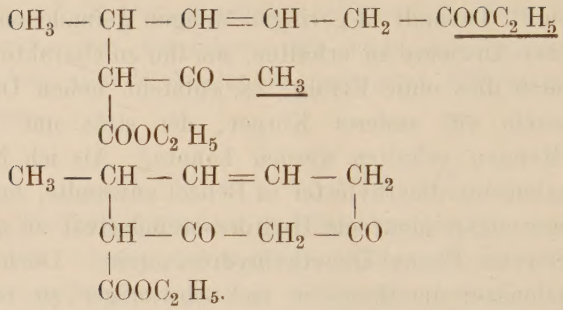
einen von C. Tubandt in geringen Mengen gefundenen Körper in grösserer Ausbeute zu erhalten, um ihn zu charakterisieren. Leider blieb dies ohne Erfolg; es entsteht neben Dimethylhydroresorcin ein anderer Körper, der stets nur in sehr kleinen Mengen erhalten werden konnte. Als ich Natrium-Phenylmalonsäurediaethylester in Benzol anwandte, hoffte ich als Anlagerungsprodukt ein Hydroresorcinderivat zu erhalten, möglicherweise Phenyl-Dimethylhydroresorcin. Doch scheint Phenylmalonsäurediaethylester viel schwieriger zu reagieren als Malonester; denn ein Anlagerungsprodukt konnte nicht isoliert werden. Bei Safrol und Isosafrol wurde gefunden, dass beim Kochen mit Natrium-Malonester-Lösungen weder eine Verschiebung der Doppelbindung in den Phenolaethylenderivaten noch eine Anlagerung stattfindet.

Da Weissheimer als Spaltungsprodukt der durch Anlagerung von Malonester an Sorbinester entstandenen Dicarbonsäure Oxalsäure und Methylbernsteinsäure gefunden, letztere Säure jedoch nicht genau als solche nachweisen konnte, arbeitete ich unter denselben Versuchsbedingungen nur mit grösseren Mengen, um Brenzweinsäure als Spaltungsprodukt nachzuweisen. Es gelang mir, Brenzweinsäure in beträchtlicher Menge zu erhalten und sie durch Herstellung der Anilid- und Toluid-Säure genau zu charakterisieren. Der zweibasischen Säure aus Sorbinsäureester kommt demnach folgende Strukturformel zu:

$$\begin{array}{l} CH_3 - \underset{\displaystyle CH_2\,COOH.}{\underset{|}{CH}} - CH = CH - CH_2 - COOH \end{array}$$

Weil nun die Anlagerung von Malonester an Sorbinester in $\alpha\,\delta$-Stellung stattgefunden hat, versuchte ich durch Anwendung von Natrium-Acetessigester zu einem cyklischen β-Diketon zu gelangen, welches einen achtgliedrigen Ring hätte enthalten können.

$$CH_3 - CH = CH - CH = CH\,COOC_2\,H_5$$
$$+ CH_3\,CO - CH_2\,COOC_2\,H_5 =$$



Leider waren aber diese Versuche ohne Erfolg, da ich ein Reaktionsprodukt nur in sehr geringen Mengen nachweisen konnte.

Experimenteller Teil.

Amylen und Natriummalonester ohne Lösungsmittel.

1,64 g (1 Atom) Natrium wurden in eine Mischung von 30 g über Natrium-Draht destilliertem Aether und 11,4 g (1 Mol) Malonester eingetragen und unter Ausschluss von Feuchtigkeit über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde der Aether auf dem Wasserbade abdestilliert, zu dem völlig trockenen Natrium-Malonester 5 g (1 Mol) Amylen hinzugegeben und unter Rückfluss im Wasserbade auf 30—50° 5 Stunden erwärmt. Eine Veränderung des Natriummalonesters ist nicht bemerkt. Ich destillierte darauf das Amylen ab und fing es in einer mit Eis gekühlten Vorlage auf. Von angewandten 5 g gewann ich 4,4 g Amylen wieder. Eine Reaktion hat also nicht stattgefunden.

Trimethylaethylen und Natriummalonester.

Unter Beibehaltung derselben Mengenverhältnisse wie beim Amylen setzte ich einen Versuch mit Trimethylaethylen an. Nach dem Abdestillieren des Aethers füllte ich den trocknen Natriummalonester in ein Bombenrohr ein und gab 7 g Trimethylaethylen hinzu und erhitzte 7 Stunden im Bombenofen auf 100°. Beim Öffnen der Kapillaren war kein Druck vorhanden. Der grösste Teil des Natriummalonesters war unverändert, ein kleiner in ein rotbraunes Harz übergegangen. Ich destillierte nun das Trimethylaethylen ab und gewann 5 g unverändert wieder.

Selbst unter Druck hat eine Reaktion mit Natriummalonester nicht stattgefunden.

Dimethylhydroresorcinnatrium und Natriummalonester.

Man löst 1,3 g Natrium (1 Atom) in der 20-fachen Menge absoluten Alkohols, gibt dazu 5 g (1 Mol) Malonester und 4 g (1 Mol) Dimethylhydroresorcin und erhitzt 6 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler. Nach und nach scheidet sich ein gelblicher Körper ab.

Es wurde nun mit wenig verdünnter Kalilauge versetzt, um den Malonester zu verseifen und der Alkohol an der Luft abgedunstet. Den Rückstand nahm ich mit Wasser auf und versetzte mit Salzsäure bis zur Reaktion auf Methylorange. Hierbei schieden sich weisse Flocken ab, welche nach dem Auswaschen und Trocknen bei 150° unter Rotfärbung schmolzen und also aus Dimethylhydroresorcin bestanden (2,97 g).

Das Filtrat vom Dimethylhydroresorcin schüttelte ich mit Aether und Essigaether durch. Nach dem Abdunsten hinterblieb in beiden Schalen eine weisse Masse, die mit Nadeln durchsetzt war.

Der Aetherrückstand gab eine rote Eisenchloridreaktion, auch mit Kleemannscher Reaktion trat schwaches Fluoreszieren auf. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser auf Thon abgepresst, 0,43 g weisser Nadeln bei 150° unter Rotfärbung schmelzend.

Der Essigaetherrückstand gab nur ganz schwache Eisenchloridreaktion, dagegen wies ich mit Kleemannscher Reaktion Malonsäure deutlich nach.

Von den angewandten 4 g Dimethylhydroresorcin wurden 3,4 g wiedergewonnen.

Ich machte unter Einhalten derselben Mengenverhältnisse einen Versuch in Benzollösung. Auch hier ist eine Reaktion nicht eingetreten, da von angewandten 4 g Dimethylhydroresorcin 3,5 g unverändert wiedererhalten wurden.

Dimethylhydroresorcinanilid und Natriummalonester.

0,42 g Natrium (1 Atom) wurden in der zwanzigfachen Menge absoluten Alkohols gelöst, dazu 3 g Malonester (1 Mol) und 4 g Dymethylhydroresorcinanilid (1 Mol) gegeben und 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei bemerkte man die Abscheidung eines gelben Pulvers, das sich nach dem Erkalten auf Zusatz von Wasser noch vermehrt; 3,3 g nach dem Absaugen und Trocknen: Smp. 182°; das Produkt besteht aus unverändertem Anilid.

Aus dem Filtrat liess ich in offenen Schalen den Alkohol abdunsten, säuerte es mit Salzsäure an und aetherte es aus. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieben 0,28 g weisser Krystalle, teils Nadeln, die rote Eisenchloridreaktion und schwache Malonsäurereaktion gaben. Schmelzpunkt 182° nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol.

Eine Reaktion mit Malonester ist nicht eingetreten, da von angewandten 4 g 3,6 g Dimethylhydroresorcinanilid wiedergewonnen wurden.

Bei einem zweiten Versuch mit Benzol als Lösungsmittel gewann ich von angewandten 3,4 g des Anilids 3,2 g unverändert wieder.

Methylenbisdimethylhydroresorcin-Natrium und Natriummalonester.

Auch hier setzte ich wie vorher zwei Versuche an, in absolutem Alkohol und Benzol als Lösungsmittel.

Für 4,4 g Methylenbisdimethylhydroresorcin (1 Mol) wurden 2,4 g Malonester (1 Mol) und 1,02 g Natrium (3 Atom) angewandt.

Im Übrigen war die Ausführung der Versuche genau wie vorher angegeben. Ein Reaktionsprodukt mit Malonester konnte ich auch hier nicht nachweisen. Es wurden aus der alkoholischen Lösung von angewandten 4,4 g 4,2 g aus der

Benzollösung von angewandten 3,5 g 3,4 g Methylenbisdimethylhydroresorcin (Smp. 188—189°) unverändert wiedergewonnen.

Dimethylhydroresorcin-Aethylester und Natriummalonester.

Die Darstellung des Hydroresorcinesters erfolgte nach Angabe von Vorländer[1]) und Kohlmann. Der Ester ist löslich in verdünnter Salzsäure und Essigsäure. 0,75 g Natrium (1 Atom), 5,2 g (1 Mol) Malonester und 30 g Bensol liess ich zwecks Natriummalonester-Bildung über Nacht stehen; am folgenden Tage fügte ich 5,5 g (1 Mol) Dimethylhydroresorcinester hinzu und erhitzte 6 Stunden im Wasserbade auf 70 bis 80°. Hierbei schied sich ein gelbes Pulver ab. Ich brachte nun das Reaktionsgemisch in eine Schale und liess das Benzol abdunsten. Nach dem Abdunsten des Benzols war ein gelber krystallinischer Körper abgeschieden; diesen saugte ich ab, trocknete ihn auf Thon, sein Schmelzpunkt lag bei 58—60°, er gab keine Eisenchloridreaktion, bestand also aus unverändertem Dimethylhydroresorcinester (3,1 g).

Das Filtrat vom Ester verseifte ich heiss mit Kalilauge, machte salzsauer, um Dimethylhydroresorcin als Verseifungsprodukt des Esters zu erhalten. Beim Abkühlen der salzsauren Flüssigkeit in Eis schieden sich 1,4 g Dimethylhydroresorcin ab: Smp. 148° mit rotem Beschlag.

Da 3,1 g als Ester und 1,4 g als Keton wiedergewonnen wurden, hat eine Reaktion mit Natriummalonester nicht stattgefunden.

O-Aethyl-Dibenzoylmethan und Natrium-Malonester.

Das O-Aethyl-Dibenzoylmethan [O-aethylphenylbenzoylaethylen]

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - \underset{\displaystyle O - C_2H_5}{\underset{|}{C}} = CH - CO\,C_6H_5 \end{array}$$

1) Vorländer u. Kohlmann, Anal. d. Chem. 322, 253.

wurde nach den Angaben von Ruhemann[1]) hergestellt. Es schmolz bei 77—78° und gab keine Eisenchloridreaktion. Den Versuch führte ich in folgender Weise aus.

0,45 g Natrium (1 Atom) wurden in eine Mischung von 3,5 g ($1^1/_{10}$ Mol) Malonester mit 40 g Benzol eingetragen und am folgenden Tage 5 g (1 Mol) O-Aethyl-Dibenzoylmethan zugegeben. Schon nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade entstand eine rötliche Lösung. Ich setzte das Erhitzen nun noch 5 Stunden fort, liess dann erkalten. Da sich hierbei nichts ausschied, brachte ich die rote Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und schüttelte sie mehrere Male mit Wasser und etwas Kalilauge durch, um die sauren Bestandteile herauszuziehen. Die Benzolschicht trocknete ich über Chlorcalicum.

Die wässerigen alkalischen Auszüge vereinigte ich, säuerte an, und da hierbei keine Ausscheidung erfolgte, aetherte ich aus. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieben geringe Mengen roter Krystalle, die eine rote Eisenchloridreaktion gaben. Auf Thon gepresst, schmolz das Produkt bei 77° und sinterte bei 74°. Das fraktionierte Destillieren der Benzolschicht geschah im Vacuum bei 18 mm und ergab:

I. 91— 99° 1,02 g Malonester.

II. 205—210° 3,0 g eines zähflüssigen gelben Öls, das eine rote Eisenchloridreaktion gab.

Im Kolben hinterblieben 0,7 g eines braunen Harzes, das gleichfalls rote Eisenchloridreaktion gab.

Das Hauptdestillat erstarrte nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei. Nach dem Abpressen auf Thon gab der Körper keine Eisenchloridreaktion und schmolz bei 76°; unverändertes O-Aethyl-Dibenzoylmethan.

---

1. Ruhemann, Journal of the chemical Society 1904. I.

Acetylaceton und Natriummalonester.

4,6 g Natrium (2 Atom), 35,2 g Malonester ($2^1/_5$ Mol) und 140 g Benzol wurden vereinigt; am andern Tage 10 g (1 Mol) Acetylaceton hinzugegeben und 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei gingen die Natriummalonesternudeln unter Abscheidung eines weissen Pulvers teilweise in Lösung; die überstehende Flüssigkeit war rot gefärbt. Da die Hauptmenge des Natriummalonesters unangegriffen geblieben, schüttelte ich, um sie zu zerstören und Malonester und Acetylaceton wiederzugewinnen, mit verdünnter Schwefelsäure und Aether durch, trennte die beiden Schichten und destillierte die Benzol-Aether-Schicht nach dem Trocknen.

I. 70—120° 10,02 g Vorlauf.
II. 120—150° 1,77 „ Zwischenlauf.
III. 150—180° 8,49 „ Acetylaceton.

Da der Rückstand stark zu stossen und zu rauchen anfing, destillierte ich ihn im Vacuum bei 25 mm.

I. 76— 90° 1,27 g Zwischenlauf.
II. 100—105° 17,7 „ Malonester.

Rückstand braunes Harz 0,8 g.

Durch Herstellung des Kupfersalzes des Acetylacetons gewann ich von angewandten 10 g 5,34 g wieder; da kein höher siedendes Produkt erhalten wurde, hat Acetylaceton mit Malonester nicht reagiert.

Jetzt machte ich einen Versuch in absolutem Alkohol als Lösungsmittel.

4,6 g Natrium (2 Atom) löste ich in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols, dazu gab ich 16 g (1 Mol) Malonester, 10 g (1 Mol) Acetylaceton und erhitzte 6 Stunden auf dem Wasserbade. Es wurden geringe Mengen eines gelben Pulvers ausgeschieden, die überstehende Flüssigkeit war rot gefärbt. Nach Zusatz von 90 g 50% Kalilauge, Alkohol und Wasser verseifte ich den Ester durch vierzehntägiges Stehenlassen der homogenen Lösung.

Nach Abdunsten des Alkohols machte ich salzsauer und aetherte aus. Nach dem Abdunsten der beiden Extraktionsmittel hinterblieben braune Öle, die eine schwarzbraune Eisenchloridreaktion gaben. Im Essigaetherauszug schieden sich bald geringe Mengen eines krystallinischen Körpers ab, der bei 85° sintert und bei 112° schmilzt. Mit Natriumacetat-Essigsäureanhydrid kein Fluoreszieren. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser erhielt ich Dimethylhydroresorcin: Smp. 145° mit rotem Beschlag. Eine Probe wurde mit Formaldehyd versetzt; es schieden sich weisse Flocken von Methylenbisdimethylhydroresorcin ab, das bei 186° schmolz.

Der Aetherauszug blieb selbst nach längerem Stehen ölig.

In alkoholischer Lösung hat, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, eine Reaktion zwischen Acetylaceton und Malonester stattgefunden. Das Dimethylhydroresorcin kann entstanden sein aus Aceton bezw. Mesityloxyd, als Zersetzungsprodukt des Acetylacetons.

Acetophenon [1]) und Natriummalonester.

Angewandt wurden molekulare Mengen und da beim Erhitzen die Hauptmenge des Natriummalonesters unverändert blieb, geschah die Aufarbeitung wie bei Acetylaceton. Da die Destillation der aetherischen Schicht im Vacuum kein höher siedendes Produkt ergab, hat zwischen Malonester und Acetophenon eine Reaktion nicht stattgefunden.

Benzophenon [2]) und Natriummalonester.

Nach vierstündigem Erhitzen aequimolekularer Mengen am Rückflusskühler entstand eine gelbrote Lösung des Natriummalonesters. Ich schüttelte nun mit Wasser und Aether durch, trennte die beiden Schichten und fraktionierte nach dem Abdunsten des Benzols das rückständige gelbe Öl. Bei

1) Stobbe, Ber. 34. 1955.
2) Stobbe, Ber. 34. 1955.

195–215° gingen 1,06 g Malonester über; den Kolbenrückstand 2,14 g destillierte ich nun im Vacuum.

Bei 170—173° ging ein gelbes Öl 2,04 g über, das nach einiger Zeit zu einer festen, weissen Masse erstarrte. Ich krystallisierte sie aus Alkohol um und identifizierte sie nach dem Abpressen auf Thon als unverändertes Bensophenon, das bei 46° sinterte und bei 51° klar geschmolzen war. Ich setzte unter Einhaltung derselben Mengenverhältnisse einen zweiten Versuch an, um das möglicherweise gebildete lockere Additionsprodukt zu fassen. Zu diesem Zwecke filtrierte ich, nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade, vom Ungelösten ab und liess das Filtrat im Exsicator erkalten. Es schied sich eine haarförmige Gallerte aus, diese wurde abgesaugt, mit Benzol gewaschen und auf Thon gepresst. Benzophenon konnte darin nicht nachgewiesen werden, also hat eine Anlagerung von Malonester an Benzophenon nicht stattgefunden.

Versuche mit überschüssigem Malonester als Lösungsmittel.

C. Tubandt hat versucht, Natriummalonester in überschüssigem Malonester als Lösungsmittel an Zimmtsäure-Aethylester anzulagern.

Er erhitzte das Reaktionsgemisch 6 Stunden im Wasserbade bei 80° und verseifte darauf mit 50% Kalilauge durch vierzehntägiges Stehen in der Kälte. Nach dem Abdunsten des Alkohols säuerte er mit Salzsäure an und aetherte aus. Nach dem Kohlensäure-Abspalten im Schwefelsäurebade bis 155° erhielt er durch Auslaugen des Rückstandes mit heissem Benzol weisse Krystalle, die er durch Schmelzpunkt 138 bis 139° und Aequivalentgewichtsbestimmung als Phenylglutarsäure identifizierte. Somit war bewiesen, dass eine Anlagerung[1]) stattgefunden hat.

Es war nun wichtig zu versuchen, wie sich ungesättigte Ketone, Benzolaceton und Benzolacetophenon beim Erhitzen

1) Michael, American Chem. Jorn. Vol. 9. 118.

mit Natriummalonester in überschüssigem Malonester verhalten wurden.

Bei ersterem musste nach der Verseifung und Kohlendioxydabspaltung Phenyldihydroresorcin entstehen, bei letzterem β-Phenyl-γ-benzoyl-Buttersäure.

Benzalaceton und Natriummalonester in überschüssigem Malonester.

Zu einer Lösung von 1,1 g (1 Atom Natrium in 80 g Malonester gab ich 7,3 g (1 Mol) Benzalaceton und erwärmte auf dem Wasserbade bei 80°; nach 4-stündigem Erhitzen bemerkte ich eine reichliche Menge eines gelben Pulvers, ich erhitzte nun nach zwei Stunden und saugte nach dem Erkalten den Niederschlag ab.

Den Niederschlag 5,0 g verarbeitete ich nach Ber. 27.2054 auf Phenyldihydroresorcin. Auf Zusatz von Salzsäure zu dem mit Sodalösung erhitzten Phenyldihydroresorcinsäureester schied sich ein braunes Harz ab. Durch wiederholtes Auskochen desselben mit 50-prozentiger Essigsäure erhielt ich einen gelben Körper, der bei 150° rot wurde und bei 180° unter Zersetzung schmolz.

Das Filtrat schüttelte ich mit Wasser durch, um es vom überschüssigen Malonester zu befreien. Die wässerige Lösung machte ich salzsauer und zog mit Aether und Essigaether aus.

Es hinterblieben in beiden Schalen zusammen 2,6 g eines braunen Öls, welches eine dunkelrote Eisenchloridreaktion gab. Das Öl wurde gleichfalls auf Phenyldihydroresorcin verarbeitet, doch konnte es nicht genau identifiziert werden, da die Mengen zu gering waren.

Weil die Reaktion zwischen Benzalaceton und Natriummalonester in überschüssigem Malonester verhältnismässig leicht und bei niedriger Temperatur schon vor sich ging, versuchte ich, ob ein Reaktionsprodukt nicht auch ohne Erwärmen erhalten werden könne.

Ich wandte diesmal Malonsäuredimethylester an.

1,1 g Natrium in 66 g Malonsäuredimethylester mit 7,3 g Benzalaceton überliess ich 8 Tage bei Zimmertemperatur unter Feuchtigkeitsabschluss sich selbst. Darauf nahm ich mit Wasser auf und trennte die aetherische Schicht ab. Die wässerige Lösung wurde salzsauer gemacht und mit Aether und Essigaether ausgezogen. Im Aetherauszug hinterblieb eine weisse Masse, die bei 150° sinterte und bei 155° schmolz. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, wurden 1,5 g weisser Nadeln von Phenylhydroresorcylsäuremethylester erhalten, der nach dem Abpressen bei 156° sinterte und bei 161° klar geschmolzen war.

0,1623 g des Esters verbrauchten
5,4 ccm Baryt (f = 0,1215)

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_4$:	Gefunden:
246.	247,9.

Der Essigaetherrückstand war ein gelbes Öl, das eine rote Eisenchloridreaktion gab. Nach der oben gemachten Angabe verarbeitete ich es auf Phenyldihydroresorcin, konnte es jedoch nicht nachweisen.

Interessant war es nun, zu versuchen, wie sich Benzalaceton beim Erhitzen mit überschüssigem Malonester ohne Natrium verhielt.

Zu dem Zwecke erhitzte ich 10 g (1 Mol) Benzalaceton mit 22 g (2 Mol) Malonester am Rückflusskühler mit eingesenktem Thermometer 4 Stunden über freier Flamme. Die Flüssigkeit wurde braunrot und blieb die Temperatur während der ganzen Zeit auf 210° konstant.

Ich destillierte nun im Vacuum, um das Reaktionsprodukt aus den hochsiedenden Teilen abzuscheiden und als Phenylhydroresorcin zu charakterisieren.

I.	95—100°	18,2 g	Malonester.
II.	100—140°	0,96 g	Zwischenlauf.
III.	140—147°	0,62 g	
IV.	147—157°	4,15 g	gelbes Öl, das nach dem Impfen

erstarrte und bei 41—43° schmolz, also unverändertes Benzalaceton war.

V. 165—175° 3,49 g zähes gelbes Öl. Im Kolben hinterblieb 2,9 g eines schwarzen Harzes.

Fraktion V. verseifte ich nun mit fünfzigprozentiger Kalilauge; das ausgeschiedene Produkt wurde mit Wasser gekocht, von ungelösten abfiltrirt und mit Schwefelsäure angesäuert.

Es schieden sich geringe Mengen eines flockigen Körpers ab, der abgesaugt nach dem Abpressen auf Thon bei 87° sintert und zwischen 95—100° unter Zersetzung schmilzt. Phenylhydroresorcin konnte hierin nicht nachgewiesen werden; also ist eine Reaktion in grösserem Masse hier jedenfalls nicht eingetreten.

Benzalacetophenon und Natriummalonester.

1,1 g Natrium (1 Atom) löste ich in 80 g Malonester, fügte 10 g (1 Mol) Benzalacetophenon hinzu und erhitzte sechs Stunden im Wasserbade bei 80°. Bald trat Lösung und dunkelrote Färbung ein. Nach dem Erkalten verseifte ich mit 560 g Kalilauge durch 14-tägiges Stehen in der Kälte. Darauf wurde der Alkohol abgedunstet und die in Mengen ausgeschiedenen Flocken wurden abgesaugt. Beim Waschen mit Wasser jedoch gingen sie bis auf geringe Mengen eines grünen Harzes in Lösung. Ich säuerte nun das Filtrat mit Salzsäure an, dabei schieden sich weisse Flocken ab, die abgesaugt und getrocknet 4,2 g wogen. Das Produkt schmolz nach vorhergegangenem Sintern bei 98° unter Kohlendioxyd-Entwicklung. Ich erhitzte daher die ganze Menge im Schwefelsäure-Bade bis 190° zwecks Kohlendioxydabspaltung. Einen Teil der so erhaltenen Säure krystallisierte ich aus Alkohol um; ich charakterisierte sie durch den Schmelzpunkt 154° und durch Bestimmung des Aequivalentgewichts als β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure.

I. 0,1648 g der Säure verbrauchten 5,25 ccm Baryt (f = 0,1215).

II. 0,2136 g der Säure verbrauchten 6,36 ccm Baryt)f = 0,1215).

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$:	Gefunden:
I. 268	258,9
II. 268.	276,7.

Einen anderen Teil behandelte ich nach Stobbe[1]) mit Semicarbazid: es schieden sich weisse Krystalle ab, aus Alkohol umkrystallisiert: Smp. 211°, somit Semiarbazid der β-Phenyl-γ-benzoylbuttersäure.

0,1115 g verbrauchten 3,01 ccm Baryt (f = 0,1215).

Berechnet für $C_{18}H_{19}N_3O_3$:	Gefunden:
325.	312.

Das salzsaure Filtrat zog ich mit Aether und Essigaether aus. Als Aetherrückstand hinterblieb eine weisse Masse, die wie vorher auf das Semicarbazid verarbeitet wurde. Ich erhielt so weisse Krystalle des Semicarbazids der Benzoylbuttersäure vom Smp. 211°.

Im Essigaetherrückstand befanden sich weisse Krystalle von Malonsäure.

Es ist also die Reaktion zwischen Benzalacetophenon und Malonester eingetreten. Jetzt versuchte ich wie vorher beim Benzalaceton, Benzalacetophenon mit Malonester ohne Natrium zu kondensieren. 15 g (1 Mol) Benzalacetophenon wurden mit 23,2 g (2 Mol) Malonester am Rückfluss mit eingesenktem Thermometer 4 Stunden über freier Flamme erhitzt. Es trat dunkelbraune Lösung ein und blieb das Thermometer konstant auf 212°.

Die Destillation im Vacuum bei 18 mm ergab:

I.	90—110°	18,52 g	Malonester.
II.	165—175°	0,18 g	gelbes Öl Zwischenlauf.
III.	175—180°	1,78 g	„ „ ⎫ Nach dem Impfen
IV.	180—185°	5,13 g	„ „ ⎭ erstarrt.
V.	190—194°	4,49 g	erstarrte bald u. schmolz bei 52—56°.
VI.	200—230°	0,74 g	rotgelbes Öl.

1) Stobbe, Cent. 01. I. 939.

Im Kolbenrückstand 3,76 g schwarze Kohle. Von angewandten 23,2 g Malonester wurden 18,52 g wiedergewonnen. Fraktion III, IV und V ergaben 11,4 g Krystalle, die aus Bensalacetophenon vom Smp. 54—58° bestanden. In Fraktion VI musste ein Reaktionsprodukt enthalten sein. Ich verseifte daher mit fünfzigprozentiger Kalilauge, saugte die durch Versetzen mit Salzsäure erhaltenen gelben Flocken ab und spaltete im Schwefelsäurebad bis 190° Kohlensäure ab.

Der Rückstand konnte durch Überführung in das Semicarbazid als β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure (Smp. 212 bis 213°) identifiziert werden.

Um nun nachzuweisen, dass eine Reaktion zwischen Benzalacetophenon und Natriummalonester bezw. Malonester direkt stattgefunden hat und nicht erst bei der Verseifung mit Kalilauge, setzte ich folgenden Versuch an.

10 g (1 Mol) Benzalacetophenon und 7,7 g (1 Mol) Malonester wurden in Alkohol gelöst und mit 44 g Kalilauge, Wasser und Alkohol bis zur homogenen Lösung vermischt.

Nach 14 Tagen wurde der Alkohol an der Luft abgedunstet und der breiige Rückstand mit Wasser aufgenommen. Beim Ansäuern mit Salzsäure schieden sich beträchtliche Mengen (9 g) weisser Flocken ab. Es wurde nach Stobbe das Semicarbazid dargestellt, das bei 204° schmolz.

Wider Erwarten hat also auch hier die Bildung von β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure stattgefunden und zwar in sehr guter Ausbeute, da 9 g Säure erhalten wurden.

Danach waren sowohl die Tubandt'schen Versuche mit Zimmtester wie auch meine Versuche mit Benzalacetophenon nicht einwandfrei. Ich musste die Versuche wiederholen und durch andere Aufarbeitung den Beweis liefern, dass die Anlagerung des Malonesters nicht während des Verseifens mit Kalilauge eingetreten ist.

Zu der Lösung von 0,34 g (1 Atom) Natrium in 25 g Malonester fügte ich 3,1 g (1 Mol) Benzalacetophenon und erhitzte 7 Stunden im Wasserbade von 70—80°. Die Aufarbeitung geschah nun in folgender Weise:

Ich schüttelte den Kolbeninhalt mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure durch, um alle gebildeten Natriumsalze zu zerstören, trennte dann die Malonesterschicht ab und wusch sie noch verschiedene Male mit Wasser durch. Darauf trocknete ich sie über Chlorcalcium und destillierte im Vacuum.

I. 100° 19,7 g Malonester.

II. 100—190° 1,2 „ gelbes Öl. Zwischenlauf.

Da der Rückstand im Kolben nicht mehr übergehen wollte und in ihm das Reaktionsprodukt enthalten sein musste, verseifte ich ihn mit überschüssiger Kalilauge in der Hitze. Nach dem Abdunsten des Alkohols hinterblieb eine braune Masse, die in Wasser zum grössten Teil in Lösung ging. Ich filtrierte vom ungelösten Harz ab, das wahrscheinlich unverändertes Benzalacetophenon enthielt; der geringen Mengen wegen jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Das Filtrat säuerte ich an und erhielt so eine flockige, gelbe Masse. Nach dem Abspalten von Kohlendioxyd und dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich 1,1 g weisser Krystalle, die aus β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure (Smp. 151°) bestanden. Das Semicarbazon schmolz bei 203°.

Hierdurch ist nachgewiesen, dass die Anlagerung von Natriummalonester tatsächlich vor dem Verseifen mit Kalilauge eingetreten ist.

Jetzt wiederholte ich die Versuche von Tubandt mit Zimmtester und Natriummalonester und arbeitete sie in derselben Weise auf, wie eben angegeben.

Zimmtsäureactylester und Natriummalonester.

Zu einer Lösung von 1,2 g (1 Atom) Natrium in 88 g Malonester fügte ich 9 g (1 Mol) Zimmtsäureaethylester und erhitzte 7 Stunden im Wasserbade auf 80°. Die Flüssigkeit war gelb gefärbt. Nach dem Erkalten schüttelte ich mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure, trennte die Malonesterschicht und trocknete sie über Chlorcalcium.

Die Destillation im Vacuum ergab:

I. 98—120° 6,8 g Malonester.

II. 120—205° 1,8 „ eines gelben Öls, das mit Kalilauge verseift, nach dem Ansäuern weisse Flocken abschied, die gegen Kaliumpermanganat ganz unbeständig waren, bei 128° schmolzen und somit aus Zimmtsäure bestanden. Den Rückstand im Kolben verseifte ich mit überschüssiger Kalilauge, machte salzsauer und aetherte, da keine Abscheidung von Zimmtsäure erfolgte, aus. Im Aetherauszug befand sich ein gelbes Öl, das mit weissen zu Warzen vereinigten Nadeln durchsetzt war. Schmelzpunkt 106° nach dem Abpressen auf Thon.

Der Essigaetherrückstand bestand aus weissen, zu Warzen vereinigten Nadeln. Ich vereinigte die beiden Rückstände und spaltete im Schwefelsäurebade durch Erhitzen bis 155° Kohlendioxyd ab. Die rückständige Säure, ein schwarzbraunes zähes Harz, das bald erstarrte, wog 7 g. Durch Auskochen mit Benzol erhielt ich Krystalle von Phenylglutarsäure, die bei 138—139° schmolz.

Ich setzte nun noch einen zweiten Versuch an und wandte diesmal für 9 g Zimmtester nur 22 g Malonester und 0,2 g ($^1/_5$ Atom) Natrium an.

Die Versuchsbedingungen waren dieselben und die Aufarbeitung geschah wie oben angegeben.

Die Destillation der über Chlorcalcium getrockneten Malonesterschicht ergab:

I. 100—120° 16,4 g Malonester.

II. 120—205° 8,9 „ Zwischenlauf.

III. 205—210° 6,0 „ Triaethylester der β-Phenylpropan-α α γ-Tricarbonsäure.

Im Kolben hinterblieb ein schwarzes, zähes Harz, das mit Kalilauge verseift wurde. Die weitere Aufarbeitung auf Phenylglutarsäure ergab nur ganz geringe Mengen derselben.

Fraktion II. verseifte ich heiss, um Zimmtsäure aufzusuchen. Beim Ansäuern schieden sich 0,23 g einer weissen

Säure ab, die aus Wasser umkrystallisiert bei 133° schmolz und gegen Kaliumpermanganat unbeständig war: Zimmtsäure.

Das Filtrat der Zimmtsäure aetherte ich aus und erhielt nach Abdunsten des Aethers warzenförmige rundliche Krystallaggregate. Smp. 103° unter Zersetzung.

Nach dem Abspalten von Kohlensäure erhielt ich 3,2 g eines gelbroten Harzes, das nach einiger Zeit erstarrte. Aus Benzol umkrystallisiert nadelförmige Krystalle, die den Schmelzpunkt der Phenylglutarsäure 138—139° besassen.

Fraktion III. verseifte ich gleichfalls heiss, säuerte mit Salzsäure an und aetherte aus. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein braunes Öl, das nach dem Abspalten von Kohlendioxyd 2,6 g eines bald erstarrenden Harzes lieferte. Durch Ausziehen desselben mit Benzol erhielt ich Phenylglutarsäure vom Smp. 138—139°.

Hiermit ist bewiesen, dass die Anlagerung von Malonester während des Erhitzens und nicht etwa erst während der Verseifung des Gemisches mit Kalilauge vor sich gegangen ist.

Wie mit Zimmtester hat C. Tubandt auch Versuche mit Mesityloxyd und Natriummalonester in überschüssigem Malonester als Lösungsmittel gemacht.

Er fand bei der Aufarbeitung des auf 80° erhitzten Produkts jedoch kein Dimethylhydroresorcin, sondern geringe Mengen eines Körpers, der zwischen 110—120° bei vorherigem Sintern schmolz.

Ich machte nun gleichfalls Versuche mit Mesityloxyd und Natriummalonester in überschüssigem Malonester in der Hoffnung, grössere Mengen des von Tubandt gefundenen Körpers zu erhalten, um durch Elementaranalyse und sonstige Eigenschaften womöglich seine Zusammensetzung zu bestimmen. Leider scheiterten auch meine Versuche an den kleinen Mengen, in denen sich dieser Körper bildete.

Die Ausführung der Versuche war folgende:

1,2 g (1 Atom) Natrium wurden über Nacht in 80 g Malonester gelöst und am nächsten Tage 5 g (1 Mol) Mesi-

tyloxyd hinzugegeben und 6 Stunden im Wasserbade bei 80° erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich ein braunes Harz ab, da sich dieses nicht absaugen liess, nahm ich mit Wasser auf und schüttelte im Scheidetrichter zwecks Abtrennung des überschüssigen Malonesters durch.

Die wässerige alkalische Lösung, in der das Reaktionsprodukt zu suchen war, säuerte ich zunächst mit Essigsäure an und zog mit Aether und Essigaether aus. Darauf machte ich salzsauer und aetherte wieder aus.

Nach dem Abdunsten der Lösungsmittel befanden sich in den aus essigsaurer Lösung ausgezogenen Schalen 0,34 g eines roten Öls, das selbst nach mehreren Monaten nicht erstarrte. Eine Probe davon auf Dimethylhydroresorcin geprüft, gab keine Abscheidung desselben.

Die salzsauren Aetherauszüge waren zunächst auch ölig, erstarrten aber nach einiger Zeit zu gelben Nädelchen. Die Substanz schmolz nach dem Abpressen auf Thon bei 109°, sinterte schon bei 100°. In Wasser, Alkohol ist sie leicht löslich. Aus Benzol umkrystallisiert, liegt ihr Schmelzpunkt bei 125—126°.

Wie schon erwähnt, waren die Ausbeuten hier wie bei allen anderen Versuchen zu gering, um weitere Untersuchungen damit anzustellen.

Bei den anderen Versuchen änderte ich teils die Temperatur, teils die Mengen an überschüssigem Malonester. Hierbei erhielt ich Mischungen von Dimethylhydroresorcin mit dem oben beschriebenen Körper.

Ein Versuch, Mesityloxyd mit Malonester ohne Natrium durch Erhitzen zur Reaktion zu bringen, um so eventuell Dimethylhydroresorcin zu erhalten, war ohne Erfolg.

Ich erhitzte 15 g (1 Mol) Mesityloxyd mit 51,0 g (2 Mol) Malonester 6 Stunden über freier Flamme am Rückfluss. Hierbei färbte sich die Lösung nach und nach braun.

Zur Aufarbeitung destillierte ich das Reaktionsprodukt im Vacuum.

I. 55 - 70° = 7,15 g gelbe Flüssigkeit.
II. 75— 87° = 3,3 „ „ „
III. 90— 95° = 41,3 „ Malonester.
IV. 135—150° = 0,93 „ braunes Öl.

Kolbenrückstand 0,6 g braunes Harz.

Fraktion I. und II. sieden ohne Vacuum bei 126—135°, bestehen also aus Mesityloxyd.

Fraktion IV. als höchst siedendes Produkt wurde ohne Erfolg auf Dimethylhydroresorcin geprüft.

Mesityloxyd und Natrium-Phenylmalonsäurediaethylester.

1,17 g (1 Atom) Natrium wurden nach und nach in eine Mischung von 12 g (1 Mol) Phenylmalonsäurediaethylester und 50 g Benzol eingetragen und über Nacht stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich gelb und es war ein weisses Pulver abgeschieden. Hierzu gab ich 5 g (1 Mol) Mesityloxyd und erwärmte 6 Stunden im Wasserbade auf 70—80°. Nach dem Erkalten schüttelte ich den Kolbeninhalt wiederholt mit Wasser durch; die wässerige alkalische Lösung, in der das Reaktionsprodukt zu suchen war, übersättigte ich mit Salzsäure, dabei schied sich ein braunes Harz ab. Ich saugte es ab und verseifte es mit Kalilauge durch vierzehntägiges Stehen in der Kälte. Auf Zusatz von Salzsäure fiel eine geringe Menge eines braunen Harzes aus, das nicht zum Erstarren zu bringen war, daher nicht weiter untersucht werden konnte.

Das Filtrat vom ersten abgeschiedenen Harz aetherte ich aus. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieben weisse Krystalle. Aus Wasser umkrystallisiert: Smp. 149° unter starker Kohlendioxyd-Entwickelung, somit Phenylmalonsäure.

Die Benzolschicht fraktionierte ich nach dem Trocknen und Abdestillieren des Benzols; ich erhielt bei 265—285°

9 g einer gelben öligen Flüssigkeit, die aus Phenylmalonsäurediaethylester bestand.

Als Rückstand hinterblieben 0,42 g eines zähen schwarzen Harzes.

Diacetonamin und Natriummalonester.

Um das freie Amin darzustellen, behandelte ich Diacetonaminoxalat mit concentr. Natronlauge in der Kälte und schüttelte darauf mit Aether durch. Der aetherische Auszug wurde nach dem Trocknen über geglühtem Kaliumkarbonat durch Durchsaugen von trockener Luft vom Aether befreit und darauf zu den einzelnen Versuchen verwandt.

Zunächst verwendete ich Benzollösung. 1 g (1 Atom) Natrium, 7,7 g ($1^1/_{10}$ Mol) Malonester und 40 g Benzol liess ich zwecks Natriummalonesterbildung über Nacht stehen. Fügte am folgenden Tage 5 g (1 Mol) Diacetonamin hinzu und erwärmte im Wasserbade 6 Stunden auf 70—80°.

Es trat während des Erhitzens gelbrote Lösung ein unter Abscheidung geringer Mengen eines gelben Pulvers.

Ich versetzte mit Wasser, fügte, um die Benzolschicht besser zum Absitzen zu bringen, etwas Aether hinzu und trennte die beiden Schichten.

Um das eventuell vorhandene Amin in der Benzollösung zu entfernen, fügte ich verdünnte Salzsäure hinzu und schüttelte kräftig durch. Darauf wurde die Benzolschicht über Chlorcalcium getrocknet, das überschüssige Benzol abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert. Hierbei gewann ich 0,97 g Malonester wieder.

Die wässerige Schicht wurde zunächst essigsauer gemacht und ausgeäthert, darauf mit Salzsäure versetzt und mit Aether und Essigaether ausgezogen.

Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieben im essigsauren Aetherauszug 0,79 g eines gelben Öls, das schwarzbraune Eisenchloridreaktion gab.

Der salzsaure Aetherrückstand lieferte 0,94 g eines zähen Harzes, das schwarzbraune Eisenchloridreaktion gab.

Im Essigaetherrückstand befanden sich 0,22 g Krystalle, die aus Malonsäure bestanden.

Die beiden Aetherrückstände verarbeitete ich auf Dimethylhydroresorcin; jedoch konnte es nicht nachgewiesen werden. Ich versuchte nun unter Beibehalten genau derselben Mengenverhältnisse, jedoch ohne Anwendung von Natrium, Malonester mit Diacetonamin in Benzollösung durch Erhitzen auf 80° zur Reaktion zu bringen. Nach dem Erhitzen von 6 Stunden geschah die Aufarbeitung wie vorher beschrieben.

Dimethylhydroresorcin konnte hier auch nicht nachgewiesen werden.

Ich setzte nun noch einen dritten Versuch an und zwar arbeitete ich diesmal mit absolutem Alkohol als Lösungsmittel.

1 g (1 Atom) Natrium wurde, in der fünffachen Menge vom angewandten Malonester, in 39 g absolutem Alkohol gelöst, dazu 7,7 g ($1^1/_{10}$ Mol) Malonester und 5 g (1 Mol) Diacetonamin gegeben und auf dem Wasserbade 6 Stunden bei 80° erhitzt. Hierbei schied sich ein gelbes Pulver ab, das sich beim Abkühlen noch vermehrte; die überstehende Flüssigkeit war gelbrot gefärbt. Den Niederschlag saugte ich ab und prüfte ihn auf Dimethylhydroresorcin, fand es nicht.

Das Filtrat verseifte ich mit 40 g Kalilauge kalt, liess nach mehrtägigem Stehen den Alkohol abdunsten, versetzte mit Salzsäure bis zur Reaktion auf Tropäolinpapier und zog mit Aether und Essigaether aus.

Nach dem Abdunsten der beiden Lösungsmittel hinterblieb ein zähes braunes Harz, das rote Eisenchloridreaktion gab.

Nach dem Verseifen mit Kalilauge in der Hitze und Übersättigen mit Salzsäure schieden sich beim Kühlen mit Eis aus dem Essigaetherrückstand weisse nadelförmige Krystalle ab. Smp. 146° mit rotem Beschlag, somit Dimethylhydroresorcin.

Der Aetherrückstand ebenso verarbeitet, gab geringe Mengen weisser Flocken; mit Formaldehyd versetzt, schieden

sich weisse Nadeln des Methylenbisdimethylhydroresorcin ab, welches aus Alkohol umkrystallisiert bei 187° schmolz.

In alkoholischer Lösung hat demnach Diacetonamin mit Natriummalonester unter Bildung von Dimethylhydroresorcin reagirt.

Dibenzalacetophenonamin und Malonester.

Die Darstellung des Dibenzalacetophenonamins geschah nach Tambor und Wildi.[1]) 1,5 g Dibenzalacetophenonamin und 0,7 g Malonester in 30 g Benzol erhitzte ich 5 Stunden auf dem Wasserbade; eine Veränderung nahm ich hierbei nicht wahr.

Nach dem Erkalten wurde mit Wasser durchgeschüttelt und die beiden Schichten getrennt. Nach dem Abdunsten des Benzols hinterblieben 1,4 g eines weissen Körpers; aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt er bei 160° unter Zersetzung und giebt mit conc. Schwefelsäure übergossen die phirsichrote Färbung des Dibenzalacetophenonamins.

Safrol und Natriummalonester.

1,4 g (1 Atom) Natrium wurde in ein Gemisch von 10,7 g ($1^1/_{10}$ Mol) Malonester und 44 g Benzol eingetragen, um Natriummalonester zu bilden. Dazu fügte ich 10 g (1 Mol) Safrol, hierbei färbten sich die Natriummalonesternudeln gelbgrün. Bei 6-stündigem Kochen am Rückflusskühler trat nach und nach braune Lösung ein; beim Erkalten schied sich eine braune Gallerte ab. Ich schüttelte nun mit Wasser durch und trennte die beiden Schichten.

Die wässerig alkalischen Auszüge versetzte ich zunächst mit Essigsäure und extrahierte mit Aether, darauf machte ich salzsauer und zog mit Aether und Essigaether aus.

Nach dem Verdunsten der Lösungsmittel hinterblieben geringe Mengen eines braunen Öls, welches braunrote Eisenchloridreaktion gab.

1) Tambor und Wildi, Ber. 31. 349.

Im salzsauren Essigaetherrückstand schieden sich nach einigen Tagen 0,92 g nadelförmiger Krystalle ab, die aus Malonsäure bestanden. Die Rückstände in den übrigen Schalen blieben ölig und wogen 1,5 g. Nach dem Trocknen verjagte ich das Benzol auf dem Wasserbade und destillierte den Rückstand, der keine Eisenchloridreaktion gab und 26,9 g wog.

I.	78—115°	13,07 g	Vorlauf.
II.	115—205°	1,02 g	Malonester.
III.	205—225°	8,81 g	Zwischenlauf.
IV.	230°	2,41 g	Safrol (Sdp. 232°).

Der Kolbenrückstand braun zersetzt 0,98 g gab braune Eisenchloridreaktion.

Da nun mit Benzol-Pikrinsäure-Lösung[1]) in Fraktion III. Safrol durch orange Färbung nachgewiesen werden konnte, ist anzunehmen, dass diese Fraktion ebenso wie IV. zum grössten Teil aus Safrol bestand. Eine Trennung des Malonesters vom Safrol durch Destillation ist nicht möglich, da die Siedepunkte zu nahe bei einander liegen. Da ein höher siedendes Produkt nicht erhalten wurde, hat eine Umlagerung in Isosafrol (Sdp. 246—248°) und eine Anlagerung des Malonesters nicht stattgefunden.

Auffällig ist, dass von angewandten 10,7 g Malonester nur geringe Mengen wiedergewonnen werden konnten.

Ich führte daher unter Einhaltung derselben Mengenverhältnisse einen neuen Versuch aus.

Nach sechsstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war das Benzol braungefärbt, der Natriummalonester aber als zähe Gallerte ungelöst geblieben.

Nach dem Erkalten schüttelte ich, um die gebildeten Natriumsalze zu zerstören, mit Wasser und etwas Schwefelsäure durch und trennte beide Schichten.

Die Benzolschicht wurde über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Benzols destilliert. Der Rückstand, 33,3 g, gab keine Eisenchloridreaktion.

1) Bruni und Tornani, Centralblatt 1904. II. 951.

I. 60—110° 13,39 g } Vorlauf.
II. 110—180° 1,67 „ }
III. 180—210° 7,42 „ Malonester.
IV. 210—232° 9,39 „ Safrol.

Rückstand braun 1,9 g.

Die wässerige, schwefelsaure Flüssigkeit aetherte ich aus, um die durch Verseifung des Esters entstandene Malonsäure zu erhalten. Es hinterblieben nach dem Verdunsten des Aethers 0,51 g nadelförmiger Krystalle, die ich durch Kleemann'sche Reaktion als Malonsäure nachwies.

Bei einem dritten Versuch wurde das Öl mit fünfzigprozentiger Kalilauge verseift.

Isosafrol und Natriummalonester.

In eine Mischung von 10,7 g ($1^1/_{10}$ Mol) Malonester mit 44 g Benzol trug ich nach und nach 1,4 g (1 Atom) Natrium ein und gab am nächsten Tage 10 g Isosafrol hinzu. Darauf erhitzte ich wie bei Safrol 6 Stunden, wobei keinerlei Veränderung des Natriummalonesters bemerkt wurde.

Die Aufarbeitung geschah analog Safrol-Versuch I.

Die fraktionierte Destillation der Benzolschicht ergab:

I. 60—110° 13,9 g Vorlauf.
II. 110—160° 1,1 „ Zwischenlauf.
III. 160—200° 0,77 „ Malonester.
IV. 200—246° 4,82 „ Isosafrol.

Im Kolben blieben 1,12 g eines braunen Rückstandes, das keine Eisenchloridreaktion gab.

In allen 4 Fraktionen wurde mit Benzol-Pikrinsäure-Lösung Isosafrol als dunkelrote Lösung nachgewiesen.

Da in diesem Versuch erstens der Natriummalonester gänzlich unverändert blieb und zweitens durch Pikrinsäure Isosafrol deutlich nachgewiesen werden konnte, ist bewiesen, dass auch Isosafrol mit Malonester nicht in Reaktion getreten ist.

Eine Verschiebung der Doppelbindung hat in keinem Fall stattgefunden.

Methylheptenon und Natriummalonester.

Durch Stehen über Nacht stellte ich aus 1,9 g (1 Atom) Natrium, 13,9 g ($1\,^1/_{10}$ Mol) Malonester in 70 g Benzol Natriummalonester her; fügte 10 g (1 Mol) Methylheptenon hinzu und erhitzte 6 Stunden auf dem Wasserbade; es trat nach und nach rote Lösung ein.

Ich schüttelte wie oben mit Wasser durch und destillierte die getrocknete Benzolschicht.

I. 78—100° 12,7 g Vorlauf.
II. 100—168° 4,48 „ Zwischenlauf.
III. 168—177° 0,74 „ Methylheptenon (Sdp. 171—175°).
IV. 177—210° 3,3 „ Malonester.

Im Kolben hinterblieb eine braune Masse, 4,7 g, die eine schwarzbraune Eisenchloridreaktion gab.

Da sich das Methylheptenon vom Malonester durch einfache Destillation schwer trennen lässt, versuchte ich mit Hilfe des Semicarbazids das Methylheptenon aus den 3 letzten Fraktionen abzuscheiden. Zu diesem Zwecke vereinigte ich die drei letzten Fraktionen, schüttelte sie gut durcheinander, um eine einheitliche Mischung zu erhalten.

Es wurden nun 2 g hiervon mit 4 ccm Eisessig vermischt, dazu eine Lösung von 2 g salzsaurem Semicarbazid und 2,5 g Natriumacetat in 4 ccm Wasser gegeben und eine halbe Stunde stehen gelassen. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich ein bald erstarrendes Öl ab.

Die krystallisierte Substanz wurde abgesaugt, sie hatte nach dem Abpressen auf Thon den Schmelzpunkt 130° des Methylheptenonsemicarbazids.

Die angewandten 2 g lieferten 1,42 g des Semicarbazids; dies entspricht 1 g Methylheptenon. Es sind also in den 3 Fraktionen von 8,5 g 4 g Methylheptenon enthalten.

Die abgetrennte alkalische Lösung machte ich zunächst essigsauer, dann salzsauer und aetherte aus. In den beiden Aetherauszügen hinterblieben 3,41 g eines zähen braunen Öls, das braune Eisenchloridreaktion gab.

Im Essigaetherrückstand befanden sich 0,5 g zu Büscheln vereinigter Nadeln, die mit Kleemann'scher Reaktion als Malonsäure erkannt wurden.

Unter Einhaltung derselben Mengenverhältnisse setzte ich einen zweiten Versuch an. Um zu sehen, ob in der Kälte nach Zugabe des Methylheptenons zu dem im Benzol suspendierten Natriummalonester eine Änderung zu bemerken wäre, liess ich das Reaktionsgemisch mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Da jedoch eine Veränderung hierbei nicht bemerkt werden konnte, erhitzte ich im Wasserbade. Schon nach einviertelstündigem Erhitzen trat die im vorigen Versuch bemerkte rote Lösung ein; ich erhitzte darauf noch eine Stunde lang.

Um die Ausgangsmaterialien möglichst quantitativ wiederzugewinnen, schüttelte ich mit verdünnter Schwefelsäure durch und trennte die beiden Schichten.

Die Benzolschicht wurde über Chlorcalcium getrocknet. Die wässerige, schwefelsaure Lösung schüttelte ich mit Aether, dann mit Essigaether durch und liess abdunsten. Ich erhielt so 0,72 g Malonsäure vom Smp. 131°.

Die Destillation der Benzolschicht ergab:

I.	66—110°	17,13 g	Vorlauf.
II.	110—160°	4,98 „	Zwischenlauf.
III.	160 - 180°	4,38 „	Methylheptenon.
IV.	180—200°	11,24 „	Malonester.

Der Kolbenrückstand war braun 1,3 g und gab keine Eisenchloridreaktion.

Auch hier gewann ich durch das Semicarbazid aus Fraktion II. und IV. das Methylheptenon wieder.

Die 16,22 g dieser beiden Fraktionen ergaben 6,96 g Methylheptenonsemicarbazid; diese entsprechen 4,74 g Methylheptenon.

Es wurden von angewandten 10 g Methylheptenon wiedergewonnen:

aus Fraktion II. und IV. mit Hilfe des Semicarbazids 4,74 g,
durch Destillation aus Frk. III. 4,38 „
Summa 9,12 g.

Somit ist bewiesen, dass Methylheptenon mit Malonester nicht in Reaktion getreten ist.

Anlagerung von Malonester an Sorbinsäureaethylester.[1])

1,5 g ($^1/_5$ Atom) Natrium mit 59 g Malonester in 295 ccm Benzol wurden in der bekannten Weise in Natriummalonester umgesetzt; dazu 47 g (1 Mol) Sorbinester hinzugegeben und im Wasserbade 8 Stunden auf 50—60° erwärmt. Hierbei trat rote Lösung ein.

Nun destillierte ich das überschüssige Benzol ab und versetzte den Rückstand mit dem Vierfachen der auf Malonester und Sorbinester berechneten Menge Kalilauge (480 g fünfzigprozentiger Lauge), Alkohol und Wasser. Nach vierzehntägigem Stehen bei Zimmertemperatur liess ich den Alkohol abdunsten und versetzte den Rückstand mit Salzsäure bis zur Reaktion auf Methylorange. Hierbei schieden sich geringe Mengen weisser Flocken vom Schmelzpunkt 147° der Sorbinsäure ab.

Das salzsaure Filtrat wurde nun erst mit Aether, dann mit Essigaether durchgeschüttelt, die beiden Lösungsmittel getrennt abdestilliert und Kohlendioxyd abgespalten.

Beim Erhitzen des Aetherrückstandes zwecks Kohlensäure-Abspaltung im Schwefelsäurebade fand die Sublimation weisser Krystalle statt, die den Schmelzpunkt der Sorbinsäure hatten.

Nach Abspaltung der Kohlensäure hinterblieben 85 g eines zähen, braunen Öls, das die Dicarbonsäure enthielt. Die Esterifizierung geschah in derselben Weise, die Weiss-

1) P. Weissheimer, Dissertation. Halle 1905.

heimer angiebt. Die Destillation des Esters wurde im Vacuum vorgenommen und lieferte 30,9 g farblosen, leichtbeweglichen Diacthylester vom Siedepunkt 155—162° bei 22 mm.

Um nun die Konstitution der entstandenen Säure zu ermitteln, wurde erstens die Oxydation mit Kaliumpermanganat, zweitens die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure vorgenommen.

Um die bei der Oxydation entstandenen Produkte alle zu fassen und vor weiterer Oxydation zu schützen, nahm ich die Oxydationsversuche in Acetonlösung[1]) vor.

Oxydation der Dicarbonsäure mit Kaliumpermanganat in Aceton.

15 g des Dicarbonsäureesters löste ich in 150 ccm vorher über Kaliumpermanganat gekochtem Aceton und oxydierte bei —10° mit fein gepulvertem Kaliumpermanganat. Es wurden 25,83 g verbraucht und war danach das Aceton schwach rosa gefärbt.

Ich saugte nun vom abgeschiedenen Mangansuperoxyd ab, laugte den Rückstand durch Verreiben mit Wasser wiederholt kalt aus, machte die wässerige Lösung essigsauer und versetzte mit Calciumacetat zur Füllung der Oxalsäure.

Nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Calciumoxalat, neutralisierte ich eine Probe des essigsauren Filtrats genau mit Soda und fügte Bleiacetat hinzu, um tricarballylsaures-Blei zu fällen. Da hierbei kein Niederschlag entstand, ist nachgewiesen, dass sich Tricarballylsäure bei der Spaltung nicht gebildet hat.

Ich versetzte nun die Hauptmenge des Filtrats mit Salzsäure und schüttelte mit Aether und darauf mit Essigaether wiederholt durch. Nach dem Abdunsten der beiden Lösungsmittel hinterblieben in beiden Schalen 5,5 g eines gelben Öls. Darin konnte enthalten sein Methylbernsteinsäure und β-Methylglutarsäure. Da auch nach längerem

1) F. Sachs, Ber. 34. 501.

Stehen im Exsikator die Öle nicht erstarrten, versuchte ich durch Behandlung mit Acetylchlorid die Anhydride derselben darzustellen.

Weil die Siedepunkte von Methylbernsteinsäureanhydrid (247°) und β-Methylglutarsäureanhydrid (282—284°) beträchtlich von einander entfernt liegen, war die Möglichkeit einer Trennung der beiden Säuren durch Destillation ihrer Anhydride ziemlich aussichtsvoll.

Ich kochte daher die 5,5 g des Öls mit 15 ccm Acetylchlorid am Rückflusskühler längere Zeit und destillierte darauf. Bei 244—250° ging die Hauptmenge, 2,5 g als gelbes Öl über.

Da der Siedepunkt auf Methylbernsteinsäureanhydrid schliessen liess, versuchte ich nach Angaben von Auvers[1]) und F. Bayer, das Anilid und Toluid herzustellen, jedoch ohne Erfolg.

Nun prüfte ich das Öl gegen Permanganat und fand, das es noch völlig unbeständig dagegen war.

Ich löste es daher in Sodalösung und oxydierte in der Kälte mit Permanganat, filtrierte vom abgeschiedenen Mangandioxyd ab, säuerte mit Salzsäure an und aetherte aus. Ich erhielt so weisse Krystalle, diese behandelte ich wie oben mit Acethylchlorid und destillierte im Vacuum. Die Hauptmenge ging bei 135° und 22 mm als wasserhelle Flüssigkeit über.

Ich behandelte sie nach Auvers mit p-Toluidin; die sich hierbei abscheidenden weissen Nadeln hatten, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, den Schmelzpunkt 162° des Methylbernsteinsäure-p-Toluid's.

Demnach war Oxalsäure[2]) und Methylbernsteinsäure als Oxydationsprodukt der Dicarbonsäure entstanden.

---

1) Auwers, Anal. 309. 327.

2) Ich machte mit Phenyl-βγ-crotonsaureester einen analogen Versuch in Acetonlösung und erhielt als Spaltungsprodukte mit Kaliumpermanganat gleichfalls Oxalsäure statt Malonsäure. Es scheint demnach die Oxydation von βγ ungesättigten Estern stets Oxalsäure zu liefern.

Da ich bei der Oxydation in Aceton ausser Oxalsäure und Methylbernsteinsäure kein anderes Oxydationsprodukt fand, machte ich einen neuen Oxydationsversuch in Sodalösung. Zu dem Zwecke löste ich 26,5 g der nach der Kohlensäureabspaltung erhaltenen rohen Säure in Soda und oxydierte mit Permanganat in der Kälte.

Hierbei wurden 90 g Permanganat verbraucht; die Aufarbeitung geschah in derselben Weise, die Weissheimer angiebt.

Die Oxalsäure wies ich als Calciumoxalat nach. Das Filtrat von Calciumoxalat versetzte ich mit Salzsäure und aetherte es aus. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieben 2,5g weisser zu Büscheln vereinigter Nadeln. Smp. 109° nach dem Abpressen auf Thon.

Wie vorher stellte ich durch Erhitzen mit Acetylchlorid das Anhydrit dar, das im Vacuum als wasserhelles Öl bei 135° überging.

Ein Teil dieses Öls wurde mit überschüssigem Anilin behandelt, um Brenzweinanilinsäure herzustellen. Beim Zugeben des Anilins in Benzol zu dem Brenzweinsäureanhydrid erstarrte die Masse unter Erwärmen zu einem Krystallbrei. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich schöne weisse Nadeln von Brenzweinanilinsäure. Smp. 147°. Nach dem Trocknen im Exsikator wurde das Äquivalentgewicht der Säure durch Titration mit Baryt bestimmt. 0,2320 g Brenzweinsäure brauchen 9,4 ccm Baryt (f = 0,1214).

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_3$:	Gefunden:
207.	204.

Die andere Hälfte wurde mit p-Toluidin behandelt; es waren nach dem Umkrystallisieren weisse Nadeln; Smp. 164°. 0,3200 g Brenzwein-p-Toluidsäure verbrauchen 12,2 ccm Baryt (f = 0,1214).

Berechnet für $C_{12}H_{15}NO_3$:	Gefunden:
221.	217.

Durch langsames Erhitzen der Säure im Schwefelsäurebade auf 190° stellte ich das Brenzwein-p-Tolil dar; aus

Ligroin umkrystallisiert erhielt ich schöne weisse Nadeln. Smp. 109° nach dem Abpressen auf Thon.

Die sämtlichen Derivate wurden überdies mit den Verbindungen verglichen, welche ich als Brenzweinsäure von Kahlbaum darstellte.

Hierdurch ist Brenzweinsäure als Spaltungsprodukt der Dicarbonsäure zweifellos nachgewiesen worden.

Da die Anlagerung des Malonesters an den Sorbinester in α-δ Stellung stattgefunden hat, so sollte die Reduktion der Dicarbonsäure β-Methylpimelinsäure ergeben.

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH - CH = CH - CH_2\,COOH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2 - COOH \qquad\qquad + H_2 = \\ CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - CH_2\,COOH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2\,COOH. \end{array}$$

Zur Reduktion verwandte ich zunächst rauchende Jodwasserstoffsäure. Alle Versuche führte ich in folgender Weise aus: 3 g Dicarbonsäure resp. Dicarbonester wurde mit 12 g Jodwasserstoffsäure und 5 g rotem Phosphor am Rückflusskühler 12 Stunden erhitzt, darauf mit Wasser verdünnt und vom Phosphor abfiltriert. Das Filtrat zog ich mit Aether und Essigaether aus und liess in Schalen abdunsten; es hinterblieben geringe Mengen eines zähen, gelbroten Öls. Da dieses selbst nach längerem Stehen nicht erstarrte, versuchte ich nach Einhorn,[1]) falls sich β-Methylpimelinsäure bei der Reduktion gebilde thatte, das β-Methylcyclohexanon darzustellen.

Ich löste das Öl in Wasser und neutralisierte es durch Zugabe von festem Calciumcarbonat, um das Calciumsalz darzustellen. Vom unveränderten Calciumcarbonat filtrierte ich ab und verdampfte das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne. Die trockene Destillation des Calciumsalzes ergab ein braunes Öl. Die Versuche, mit Benzaldehyd das Dibenzyliden-β-methylcyclohexanondarzustellen, ergaben statt eines

1) Einhorn, Anal. 295. 180.

bei 121 - 122° schmelzende, krystallisierten Körpers, die Abscheidung eines Öls.

Auch bei der Reduktion mit Natriumamalgan erhielt ich stets nur ein Öl, das gegen Permanganat noch ganz unbeständig war.

Versuche, Natriummalonester an den Dicarbonester anzulagern, waren ohne Erfolg; bei der Fraktion des mit Wasser und Schwefelsäure durchschüttelten Reaktionsproduktes wurden Malonester und unveränderter Dicarbonsäureester in beträchtlichen Mengen wiedergewonnen. Ausserdem erhielt ich geringe Mengen eines höher siedenden Öls bei 176—185°, das aber gegen Permanganat noch unbeständig war. Eine Anlagerung des Malonesters hat daher nicht stattgefunden.

Schliesslich versuchte ich den Dicarbonester mit metallischem Natrium zu kondensieren. Ich hielt mich dabei an die von Dieckmann[1]) für Adipinsäureester gegebenen Vorschriften.

4, 7 g (1 Mol) Dicarbonsäureaethylester fügte ich zu 1,9 g (2 Atom) Natrium und erhitzte, nachdem ich erst in der Kälte reagiren liess, mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Unter heftigem Schäumen trat nach und nach eine dunkelrote Färbung ein. Nach Beendigung der Reaktion zerstörte ich unverändert gebliebenes Natrium mit verdünnter Schwefelsäure und aetherte aus.

Die aetherische Lösung schüttelte ich mit Soda durch, um ihr die sodalöslichen Bestandteile zu entziehen. Darauf säuerte ich die Sodalösung an und aetherte aus. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieben in beiden Schalen geringe Mengen eines gelben Öls.

Der alkalische Aetherauszug giebt mit Eisenchlorid eine tintenschwarze, der sodalösliche Auszug eine dunkelrote Färbung. Versuche, das Kupfersalz davon darzustellen und mit Semicarbid und Phenylhydrazin krystallisierte Verbindungen zu erhalten, hatten keinen Erfolg.

---

1) Dieckmann, Anal. 317. 51.

Sorbinsäureaethylester und Natrium-Acetessigester.

Ich versuchte nun noch an Sorbinester Natriumacetessigester anzulagern, um womöglich zu einem achtgliedrigen Ring zu gelangen. Ich arbeitete mit absolutem Alkohol, Benzol und Toluol als Lösungsmittel, auch mit trockenem Natrium-Acetessigester machte ich einen Versuch. Zunächst wurde im Wasserbade bei 50—60° erhitzt, dann nahm ich immer höhere Temperaturen bis 100°. Bei der Aufarbeitung, ergab sich, dass je höher die Temperatur während des Erhitzens war, um so mehr Sorbinester polymerisierte und um so weniger Ausgangsmaterial wurde wiedergewonnen.

Alle Versuche wurden im Wesentlichen auf folgende Weise ausgeführt:

1,64 g (1 Atom) Natrium wurden in eine Mischung von 50 g Benzol und 10 g ($1^1/_{10}$ Mol) Acetessigester eingetragen, am folgenden Tage 10 g (1 Mol) Sorbinester hinzugegeben und im Wasserbade auf 50—60° 7 Stunden erwärmt. Die Flüssigkeit war dabei rot geworden.

Nach dem Erkalten schüttelte ich wie bei früheren Versuchen mit Wasser, dem etwas Kalilauge zugesetzt war, durch und trennte die beiden Schichten.

Nach dem Abdunsten des Benzols verseifte ich den Rückstand heiss mit Kalilauge und erhielt nach dem Ansäuern 4,2 g weisser Flocken von Sorbinsäure, die aus Wasser umkrystallisiert bei 134° schmolz.

Die wässerige, alkalische Schicht säuerte ich an und aetherte aus; es hinterblieben 0,1 g weisser Nadeln. Smp. 135°.

Auf diese Weise gewann ich von angewandten 10 g Sorbinester 5,4 g durch die Säure wieder.

Bei einem anderen Versuch fraktionierte ich nach dem Schütteln mit Wasser die abgetrennte und getrocknete Benzolschicht im Vacuum; um teils unveränderten Sorbinester wieder zu gewinnen, teils ein höher siedendes Reaktionsprodukt zu finden.

I. 40— 80° 0,3 g Vorlauf.
II. 95—110° 6,0 „ Sorbinester.
III. 145—152° 1,8 „ gelbe Flüssigkeit.

Kolbenrückstand 0,5 g schwarzes, zähes Harz.

Fraktion III. verseifte ich mit Kalilauge heiss, um Sorbinsäure zu erhalten; beim Ansäuern fielen geringe Mengen eines braunen Harzes nieder, das nicht weiter untersucht wurde.

Mit trockenem Natriumacetessigester im Kochsalzbade erhielt ich beim Destillieren der aetherischen Schicht überhaupt keinen Sorbinester wieder, sondern es blieb die Hauptmenge als braunes, zähes, zersetztes Öl im Kolben zurück.

Natriumacetessigester reagirt also mit Sorbinester wesentlich schwer als Malonester; ob überhaupt eine Reaktion stattgefunden, konnte ich bei keinem der angestellten Versuche nachweisen.

Lebenslauf.

Am 6. Dezember 1880 bin ich, Fritz Carl Eduard Oskar Sponnagel, als Sohn des Rittergutsbesitzers Oskar Sponnagel und seiner Ehefrau Marie geb. Schlieder zu Sitno, Kreis Lipno, Gouvernement Plozk in Russland, geboren. Ich besuchte bis Unter-Tertia das Gymnasium zu Thorn, dann das Realgymnasium daselbst, das ich am 23. März 1901 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Universitäten Berlin und Halle. An letzterer unterzog ich mich am 9. November 1903 dem Verbandsexamen und bestand am 24. Juli 1905 mein examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und praktischen Übungen folgender Herren Professoren:

in Berlin:

Buchner, Jahn, Lehmann, Marckwald, Meyer, Schotte;

in Halle:

Dorn, Grenacher, Luedicke, Riehl, Schmidt, Volhard, Vorländer.

Ihnen allen meinen herzlichsten Dank.